

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-076914

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
C22C 38/00  
H01F 41/02

(21)Application number : 11-337841

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : NISHIUCHI TAKESHI  
KIKUI FUMIAKI

(30)Priority

Priority number : 10375728	Priority date : 17.12.1998	Priority country : JP
11051934	26.02.1999	JP
11106027	14.04.1999	JP
11181357	28.06.1999	JP

## (54) RARE-EARTH BASED PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain superior corrosion resistance and adhesion by forming a metal-oxide coating film on the surface of a magnet by a solgel film formation method.

SOLUTION: A sol solution is prepared with ingredients of an Al compound, a catalyzer, a stabilizer, an organic solvent, and water. The sol solution is coated on a sample piece of a magnet, the surface of which has been cleaned by shot blasting and solvent-degreasing, by a dip-coating method with a specified pull-up rate, and a heat treatment is applied to form an Al-oxide coating film on the surface. The resultant Al-oxide coating film (Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub> coating film: 0<x≤3) is an amorphous film, and its film thickness is 0.01 μm-5 μm. The C content in the coating film is 50 ppm-1000 ppm (wt/wt). This rare-earth based permanent magnet is R (a rare-earth element)-Fe-B based or R-Fe-N based. The metal-oxide coating film contains at least an ingredient selected from Al oxide, Si oxide, Ti oxide, and Zr oxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

- [Claim 1] The rare earth system permanent magnet characterized by forming the metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method.
- [Claim 2] The rare earth system permanent magnet according to claim 1 characterized by a rare earth system permanent magnet being a R-Fe-B system permanent magnet.
- [Claim 3] The rare earth system permanent magnet according to claim 1 characterized by a rare earth system permanent magnet being a R-Fe-N system permanent magnet.
- [Claim 4] The rare earth system permanent magnet according to claim 1 characterized by consisting of a metallic-oxide component containing at least 1 component as which a metal oxide film is chosen from aluminum oxide, Si oxide, Ti oxide, and Zr oxide.
- [Claim 5] The rare earth system permanent magnet according to claim 1 characterized by a metal oxide film being amorphous.
- [Claim 6] The rare earth system permanent magnet according to claim 1 characterized by a metal oxide film containing C.
- [Claim 7] The rare earth system permanent magnet according to claim 6 characterized by the content of C being 50 ppm - 1000 ppm (wt/wt).
- [Claim 8] The rare earth system permanent magnet according to claim 1 characterized by the thickness of a metal oxide film being 0.01 micrometers - 5 micrometers.
- [Claim 9] The manufacture approach of the rare earth system permanent magnet characterized by forming a metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method.
- [Claim 10] The manufacture approach of the rare earth system permanent magnet according to claim 9 characterized by consisting of a metallic-oxide component containing at least 1 component as which a metal oxide film is chosen from aluminum oxide, Si oxide, Ti oxide, and Zr oxide.
- [Claim 11] The rare earth system permanent magnet characterized by having the volume phase which is carrying out the chemical bond to the metal atom with which R (rare earth elements) atom constitutes this coat through an oxygen atom between this coat and this magnet in the rare earth system permanent magnet which has a metal oxide film on the whole magnet front face.
- [Claim 12] The rare earth system permanent magnet according to claim 11 characterized by consisting of a metallic-oxide component containing at least 1 component as which a metal oxide film is chosen from aluminum oxide, Si oxide, and Ti oxide.
- [Claim 13] The rare earth system permanent magnet according to claim 11 characterized by forming the volume phase by forming a metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method.
- [Claim 14] The manufacture approach of the rare earth system permanent magnet characterized by forming in the whole magnet front face the volume phase which is carrying out the chemical bond to the metal atom with which R (rare earth elements) atom constitutes this coat through an oxygen atom between this coat and this magnet by forming a metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method.
- [Claim 15] The manufacture approach of the rare earth system permanent magnet according to claim 14 characterized by consisting of a metallic-oxide component containing at least 1 component as which a metal oxide film is chosen from aluminum oxide, Si oxide, and Ti oxide.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to few simple manufacture approaches of effect by the environment by the low cost of the rare earth system permanent magnet which has the thin and precise metal oxide film in which the outstanding corrosion resistance is shown on a magnet front face in the outstanding basis of adhesion, and this magnet.

[0002]

[Description of the Prior Art] Compared with the Sm-Co system permanent magnet, an ingredient abundant in resource and cheap is used, and, as for rare earth system permanent magnets, such as a R-Fe-N system permanent magnet represented by the R-Fe-B system permanent magnet represented by the Nd-Fe-B system permanent magnet and the Sm-Fe-N system permanent magnet, it has high magnetic properties. Therefore, especially the R-Fe-B system permanent magnet is used in fields various today. However, a rare earth system permanent magnet contains R which oxidation corrosion is easy to be carried out in atmospheric air. So, when it is used without performing no surface treatment, by existence of a slight acid and alkali, moisture, etc., corrosion will advance from a front face, rust will be generated, and degradation and dispersion of magnetic properties will be caused in connection with it. Furthermore, when the magnet which rust generated is built into equipments, such as a magnetic circuit, there is a possibility of rust dispersing and polluting circumference components.

[0003] In view of the above-mentioned point, the various proposals of the approach of forming a metal oxide film in a magnet front face as a corrosion-resistant coat are made. For example, the approach of drying to JP,63-192216,A, after applying aluminum compound, Si compound, and Ti compound to a magnet front face, and forming various metal oxide films in it is indicated. Moreover, the approach of decomposing thermally to JP,2-37081,B, after applying Si-alcoholate to a magnet front face, and forming Si oxide film in it is indicated. Moreover, to JP,63-301506,A, the colloidal solution containing a minerals particle (SiO<sub>2</sub>) is painted, and the approach of carrying out heating solidification is indicated. Moreover, after making Ti compound adhere to a magnet front face, the approach of heat-treating at an elevated temperature 700 degrees C or more in an inert atmosphere is indicated by JP,63-168009,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In recent years, a miniaturization and downsizing-izing of components are progressing and the electronic industry and the household electrical products industry for which a rare earth system permanent magnet is used require the miniaturization and the cost cut for the magnet itself corresponding to it. In order to fill this demand, more, magnetic surface treatment must also aim at improvement in sensitive volume of a magnet with close dimensional accuracy (thin-film-izing, high corrosion resistance in a thin film), and must perform it in low cost. Moreover, it is necessary to also take the consideration to an environment into consideration also to the effect to which it is indispensable and gives the environment of processing liquid or the coat itself by the end of today. However, it is difficult to deal with the current of such the times by the approach to have proposed the above-mentioned until now. That is, by the approach given in JP,63-192216,A or JP,2-37081,B, a pinhole arises from the unstable metallic compounds itself and metallic compounds evaporating in the middle of a membrane formation process, since only the solution which only diluted unstable metallic compounds with the solvent chemically is used in the metal oxide film formed chemically. Moreover, since metallic compounds only react and the coat is formed, the adhesion on a coat and the front face of a magnet is inferior, and it has troubles -- it is easy to generate a crack from the difference in both coefficient of thermal expansion at the time of cooling after heating. Therefore, corrosion resistance becomes unstable and the application to a thin film becomes difficult as a result. Moreover, since the coat which becomes JP,63-301506,A from a minerals particle by the approach of a publication only deposits on a magnet front face, the precise coat without a pinhole is not obtained but is inferior also in the adhesion on a coat and the front face of a magnet. Moreover, it has troubles, like that there is a possibility of causing magnetic-properties degradation of the magnet itself since elevated-temperature heat treatment must be performed besides the trouble which an approach given in JP,63-192216,A or JP,2-37081,B has by the approach given in JP,63-168009,A, that a manufacturing facility becomes large-scale and cost becomes high, and it is inapplicable to the bond magnet which cannot be said to be strong with heat. Then, it aims at offering few simple manufacture approaches of effect by the environment by the low cost of the rare earth system permanent magnet which has the thin and precise metal oxide film in which the outstanding corrosion resistance is shown on a magnet front face in the outstanding basis of adhesion, and this magnet in this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In addition to the coat itself being a precise thing without a pinhole, since the adhesion over a magnet front face was high, the metal oxide film formed in the magnet front face by the sol gel forming-membranes method as a result of this invention persons' performing various examination in view of the above-mentioned point carried out the knowledge of having the outstanding corrosion resistance as compared with the conventional metal oxide film, even if the thickness of a coat was thin.

[0006] This invention was made based on this knowledge, and the rare earth system permanent magnet of this invention is characterized by forming the metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method a passage according to claim 1. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 2 is characterized by a rare earth system permanent magnet being a R-Fe-B system permanent magnet in a rare earth system permanent magnet according to claim 1. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 3 is characterized by a rare earth system permanent magnet being a R-Fe-N system permanent magnet in a rare earth system permanent magnet according to claim 1. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 4 is characterized by consisting of a metallic-oxide component containing at least 1 component as which a metal oxide film is chosen from aluminum oxide, Si oxide, Ti oxide, and Zr oxide in a rare earth system permanent magnet according to claim 1. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 5 is characterized by a metal oxide film being amorphous in a rare earth system permanent magnet according to claim 1. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 6

is characterized by a metal oxide film containing C in a rare earth system permanent magnet according to claim 1. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 7 is characterized by the content of C being 50 ppm - 1000 ppm (wt/wt) in a rare earth system permanent magnet according to claim 6. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 8 is characterized by the thickness of a metal oxide film being 0.01 micrometers - 5 micrometers in a rare earth system permanent magnet according to claim 1. Moreover, the manufacture approach of the rare earth system permanent magnet of this invention is characterized by forming a metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method a passage according to claim 9. Moreover, the manufacture approach of a rare earth system permanent magnet according to claim 10 is characterized by consisting of a metallic-oxide component containing at least 1 component as which a metal oxide film is chosen from aluminum oxide, Si oxide, Ti oxide, and Zr oxide in the manufacture approach of a rare earth system permanent magnet according to claim 9. Moreover, the rare earth system permanent magnet of this invention is characterized by having the volume phase which is carrying out the chemical bond to the metal atom with which R (rare earth elements) atom constitutes this coat through an oxygen atom between this coat and this magnet on the whole magnet front face a passage according to claim 11 in the rare earth system permanent magnet which has a metal oxide film. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 12 is characterized by consisting of a metallic-oxide component containing at least 1 component as which a metal oxide film is chosen from aluminum oxide, Si oxide, and Ti oxide in a rare earth system permanent magnet according to claim 11. Moreover, a rare earth system permanent magnet according to claim 13 is characterized by forming the volume phase in a rare earth system permanent magnet according to claim 11 by forming a metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method. Moreover, the manufacture approach of the rare earth system permanent magnet of this invention is characterized by forming in the whole magnet front face the volume phase which is carrying out the chemical bond to the metal atom with which R (rare earth elements) atom constitutes this coat through an oxygen atom between this coat and this magnet a passage according to claim 14 by forming a metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method. Moreover, the manufacture approach of a rare earth system permanent magnet according to claim 15 is characterized by consisting of a metallic-oxide component containing at least 1 component as which a metal oxide film is chosen from aluminum oxide, Si oxide, and Ti oxide in the manufacture approach of a rare earth system permanent magnet according to claim 14.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The rare earth system permanent magnet of this invention is characterized by forming the metal oxide film in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method.

[0008] The metal oxide film formed in a magnet front face by the sol gel forming-membranes method in this invention may be a metal oxide film which consists of a single metallic-oxide component, and may be a metal multiple oxide coat which consists of a two or more-component metallic-oxide component.

[0009] As a metal oxide film which consists of a single metallic-oxide component For example, the metal oxide film which consists of aluminum oxide, Si oxide, Ti oxide, a Mg oxide, and a calcium oxide, That is, aluminum oxide film (aluminum<sub>2</sub>Ox coat:  $0 < x \leq 3$ ), Si oxide film (SiOx coat:  $0 < x \leq 2$ ), Ti oxide film (TiOx coat:  $0 < x \leq 2$ ), Mg oxide film (MgOx coat:  $0 < x \leq 1$ ), and calcium oxide film (CaOx coat:  $0 < x \leq 1$ ) are mentioned. These metal oxide films are desirable in the point of having the adhesion which was extremely excellent to the magnet front face. Especially, aluminum oxide film, Si oxide film, and Ti oxide film have the desirable sol liquid adjusted by facing for forming a coat by the sol gel forming-membranes method in a comparatively stable point. Since especially the sol liquid for forming Si oxide film can be formed at low temperature compared with the case where the coat which consists of a very stable point and other metallic-oxide components is formed, compared with the sol liquid for forming other metal oxide films, it is desirable in the point which can lessen effect to magnetic properties.

[0010] The property of having the adhesion in which the above-mentioned metal oxide film was extremely excellent to the magnet front face is found out as a result of R by which this invention persons are contained in a rare earth system permanent magnet coming research in piles paying attention to oxygen and strong reactivity being comparatively shown also in low temperature. That is, if the metal oxide film which becomes a magnet front face from aluminum oxide etc. by the sol gel forming-membranes method is formed, R atom will react with the oxygen atom originating in the metallic compounds used as the source of a configuration of these coats etc., and a chemical bond will be carried out to these metal atoms that constitute a coat through an oxygen atom. Since the coat formed by the sol gel forming-membranes method is a precise thing in which a pinhole does not have the coat itself, the chemical bond through the oxygen atom of R atom and a metal atom happens on the whole magnet front face. Consequently, since the volume phase which is carrying out the chemical bond to the metal atom with which R atom constitutes a coat through an oxygen atom between a coat and a magnet is formed in the whole magnet front face The adhesion over the magnet front face of a coat is high, and the exfoliation or corrosion between a coat and a magnet cannot take place easily (if a pinhole exists, since the volume phase is not formed in the part of a pinhole). The adhesion of the circumference of it is a property based on the point that become weak naturally and exfoliation and corrosion advance from there. This property can be acquired, when the oxidizing zone which uses R and Fe as a principal component exists in a magnet front face, or even when a volume phase is formed in that front face when the nitrated case other than an oxidizing zone exists in a R-Fe-N system permanent magnet.

[0011] As other coats which consist of a single metallic-oxide component, the coat which consists of a Zr oxide, i.e., Zr oxide film, (ZrOx coat:  $0 < x \leq 2$ ) is mentioned. In addition to corrosion resistance, Zr oxide film is excellent in alkali resistance. Therefore, even when the alkali system cleaning agent which attracts attention instead of the chlorine-based cleaning agent which is not desirable on the environment washes the magnet which has Zr oxide film, there is no possibility of causing degradation of a coat as a result degradation of magnetic properties, rusting, etc.

[0012] In the case of the metal multiple oxide coat which consists of a two or more-component metallic-oxide component for the above-mentioned reason, it is desirable to include at least 1 component chosen from aluminum oxide, Si oxide, Ti oxide, and Zr oxide. That is, the coat containing aluminum oxide, Si oxide, and Ti oxide has the desirable sol liquid for forming the point and coat which have the adhesion which was extremely excellent to the magnet front face in a comparatively stable point. Moreover, the coat containing Zr oxide is desirable in the point of excelling in alkali resistance in addition to corrosion resistance. As a metal multiple oxide coat which consists of such a two or more-component metallic-oxide component, a Si-aluminum multiple oxide coat (SiOx-aluminum<sub>2</sub>Oy coat:  $0 < x \leq 2$ ,  $0 < y \leq 3$ ), a Si-Ti multiple oxide coat (SiOx-TiOy coat:  $0 < x \leq 2$ ,  $0 < y \leq 2$ ), a Si-Zr multiple oxide coat (SiOx-ZrOy coat:  $0 < x \leq 2$ ,  $0 < y \leq 2$ ), etc. are mentioned, for example.

[0013] Formation on the magnet front face of the metal oxide film by the sol gel forming-membranes method is performed by heat-treating, after applying to a magnet front face the sol liquid obtained by a hydrolysis reaction, a polymerization reaction, etc. of the metallic compounds used as the source of a configuration of a metal oxide film.

[0014] Sol liquid adjusts the metallic compounds used as the source of a configuration of a metal oxide film, a catalyst, a stabilizing agent, water, etc. in an organic solvent, and the solution which the colloid obtained by a hydrolysis reaction, a polymerization reaction, etc. of these metallic compounds distributed is used for it.

[0015] As metallic compounds used as the source of a configuration of a metal oxide film, it is independent, or chelate compounds, such as carboxylate, such as alkoxides (some alkoxyl groups may be permuted by alkyl groups, phenyl groups, etc., such as a methyl group and an ethyl group), such as a metaled methoxide, ethoxide, propoxide, and butoxide, a metaled oxalate, acetate, an octylic acid salt, and a stearate, and metal acetylacetonate, the mineral salt further represented by a metaled nitrate and a metaled chloride can be mixed and used. When stability, cost, etc. of sol liquid are taken into consideration, in the case of aluminum compound used, for example in case aluminum mill scale is formed, it is desirable to use the carboxylate with which carbon numbers, such as propoxide, butoxide, etc. of aluminum, have the alkoxyl group of 3-4, such as an alkoxide, and metaled acetate, a metaled octylic acid salt. In the case of Si compound used in case Si oxide film is formed, it is desirable to use the alkoxide in which carbon numbers, such as methoxide of Si, ethoxide, and propoxide, have the alkoxyl group of 1-3. In the case of Ti compound used in case Ti oxide film is formed, it is desirable to use the alkoxide in which carbon numbers, such as ethoxide of Ti, propoxide, and butoxide, have the alkoxyl group of 2-4. In the case of Zr compound used in case Zr mill scale is formed, it is desirable to use the carboxylate with which carbon numbers, such as propoxide, butoxide, etc. of Zr, have the alkoxyl group of 3-4, such as an alkoxide, and metaled acetate, a metaled octylic acid salt.

[0016] In case the metal multiple oxide coat which consists of a two or more-component metallic-oxide component is formed, two or more metallic compounds can be mixed and used. For example, what is necessary is to mix Si compound and Zr compound and just to use, in case a Si-Zr multiple oxide coat is formed. Moreover, it is independent, and it can mix with metallic compounds and metal conjugated compounds, such as a metal compound alkoxide, can also be used. For example, in case a Si-aluminum multiple oxide coat is formed, Si-aluminum conjugated compounds, such as a Si-aluminum compound alkoxide in which it has Si-O-aluminum association and a carbon number has the alkoxyl group (some alkoxyl groups may be permuted by alkyl groups, phenyl groups, etc., such as a methyl group and an ethyl group) of 1-4, can be used. Specifically as such a compound, 3(H<sub>3</sub>CO)-Si-O-aluminum-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3(H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>O)-Si-O-aluminum-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, etc. are mentioned.

[0017] At least one metallic-oxide component chosen from aluminum oxide, Si oxide, and Ti oxide although special limitation of the mixed rate of each metallic compounds in the case of forming a metal multiple oxide coat using two or more metallic compounds is not carried out, In forming the coat which consists of other metallic-oxide components It is desirable to mix each compound so that the number of mols of the former to the number of sum total mols of at least one metal chosen from aluminum, Si, and Ti which are contained in a metal multiple oxide coat, and other metals may become 0.2 (mole ratio) or more. For example, when forming a Si-Zr multiple oxide coat, it is desirable to mix Si compound and Zr compound so that the number (Si/Si+Zr) of mols of Si to the number of sum total mols of Si and Zr contained in a Si-Zr multiple oxide coat may become 0.2 (mole ratio) or more. By making it such a mixed rate, a volume phase is formed between a coat and a magnet with Si atom in a coat, and while being able to demonstrate the outstanding adhesion, the alkali resistance of a coat can be raised by Zr oxide component.

[0018] The blending ratio of coal of metallic compounds to sol liquid is 0.1wt% - 20wt% (the range of metallic-oxide conversion (in the case of for example, Si compound, in the case of SiO<sub>2</sub> conversion and an Si compound +Zr compound, they are SiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> conversion) is desirable.). It is because there is a possibility of causing the need of repeating a membrane formation process many times and performing it and there is a possibility of affecting productivity, in order for the blending ratio of coal to obtain the coat of thickness sufficient less than [ 0.1wt% ]. Moreover, it is because there is a possibility that membrane formation may become difficult when the viscosity of sol liquid becomes high if 20wt% is exceeded.

[0019] As a catalyst, it is independent, or acids, such as an acetic acid, a nitric acid, and a hydrochloric acid, can be mixed and used. As for a proper addition, it is desirable to add so that it may be prescribed by the hydrogen ion concentration of the sol liquid to prepare and sol liquid may be set to pH 1-7. It is because there is a possibility that the hydrolysis reaction and polymerization reaction for adjusting the sol liquid suitable for coat formation may be uncontrollable when pH exceeds less than 1 and 7.

[0020] Although the stabilizing agent used if needed in order to stabilize sol liquid is suitably chosen according to the chemical stability of the metallic compounds to be used, its compound which forms a metal and chelates including beta-diketone and an ethyl acetoacetate including an acetylacetone, such as beta-keto-acid ester, is desirable. When using for example, beta-diketone, as for the loadings of a stabilizing agent, two or less are desirable at a mole ratio (a stabilizing agent/metallic compounds). It is because there is a possibility of checking the hydrolysis reaction and polymerization reaction at the time of sol liquid adjustment when a mole ratio exceeds 2.

[0021] when it may be supplied directly and alcohol is used for a solvent, for example, the water generated by the esterification reaction of this alcohol and a carboxylic acid is used for the water supplied into sol liquid -- like -- it may be indirectly supplied using a chemical reaction. Moreover, you may be the approach of using the steam in atmospheric air. As for the mole ratio of the water/metallic compounds in the case of supplying water into sol liquid, 100 or less are desirable. When a mole ratio exceeds 100, it is because there is a possibility of affecting the stability of liquid.

[0022] The thing which all of the metallic compounds used as the component of sol liquid, a catalyst, a stabilizing agent, and water can be dissolved [ thing ] in homogeneity as an organic solvent, and can make homogeneity distribute the obtained colloid can be used. The ketone specifically represented by the acetic ester of the lower alcohol represented by ethanol, the hydrocarbon ether alcohol represented by ethylene glycol monoalkyl ether, and the hydrocarbon ether alcohol represented by ethylene glycol monoalkyl ether acetate, the acetic ester of the lower alcohol represented by ethyl acetate, and the acetone is mentioned. It is desirable to be independent, or to mix and to use lower alcohol, such as ethanol, isopropyl alcohol, and a butanol, from the safety at the time of processing or the point of cost, also in these.

[0023] Although the viscosity of sol liquid is based also on the combination of a sol liquid component, it is desirable to be referred to as less than 20 cPs generally. When 20cP(s) are exceeded, it is because there is a possibility that uniform membrane formation may become difficult and a crack may occur at the time of heat treatment.

[0024] In addition, although the adjustment time amount and adjustment temperature of sol liquid are based on the combination of the various components contained in sol liquid, adjustment time amount is 1 minute - 72 hours, and adjustment temperature is usually 0 degree C - 100 degrees C.

[0025] In addition, when wanting, minerals particles (for example, aluminum oxide particle, Si oxide particle, Ti oxide particle, Zr oxide particle, etc.) may be distributed in sol liquid.

[0026] As the method of application on the front face of a magnet of sol liquid, a DIP coating method, a spray method, a spin coat method, etc. can be used.

[0027] Heat treatment is performed after applying sol liquid to a magnet front face. Only the temperature which evaporates an organic solvent at least is required for it, for example, when ethanol is used as an organic solvent, 80 degrees C which is the boiling point are required for the temperature of this processing. On the other hand, when heat treatment temperature exceeds 450 degrees C in the case of a sintered magnet (for example, the case of a Nd-Fe-B system sintered magnet), there is a possibility of causing degradation of magnetic properties. Therefore, although 80 degrees C - 450 degrees C of heat treatment temperature are desirable, from a

viewpoint of preventing generating of the crack at the time of cooling after heat treatment as much as possible, 80 degrees C - 250 degrees C are more desirable. Moreover, in the case of a bond magnet, the temperature conditions of heat treatment must be set up in consideration of the heat-resistant temperature of the resin to be used. For example, as for heat treatment temperature, in the case of the bond magnet using epoxy system resin or polyamide system resin, it is desirable to consider as 80 degrees C - 200 degrees C in consideration of the heat-resistant temperature of these resin. In addition, heat treatment time amount is usually 1 minute - 1 hour.

[0028] According to the above-mentioned approach, the metal oxide film which makes a subject the amorphous substance excellent in corrosion resistance can be obtained. In addition, for example, when it is a coat with Si components abundant [ the structure ] in the case of a Si-aluminum multiple oxide coat, when aluminum component is abundant, many aluminum-O-aluminum association and Si-O-aluminum association are included, including mostly Si-O-Si association and Si-O-aluminum association. The abundance of both the components in a coat is determined by the mixed rate of the above-mentioned metallic compounds.

[0029] Moreover, according to the above-mentioned approach, a metal oxide film contains C resulting from metallic compounds or a stabilizing agent. Although the metal oxide film which makes a subject the amorphous substance which was excellent in corrosion resistance by containing C becomes is easy to be obtained, as for the content, it is desirable that it is 50 ppm - 1000 ppm (wt/wt). It is because there is a possibility that the eboration of a coat may not fully happen when a crack may generate [ the content of C ] to a coat by less than 50 ppm and the content of C exceeds 1000 ppm.

[0030] In addition to the rare earth system permanent magnet by which the metal oxide film is formed in the magnet front face by the sol gel forming-membranes method of this invention being a precise thing in which a pinhole does not have the formed coat itself, since the adhesion over the magnet front face of a coat is high, if the thickness of a coat is 0.01 micrometers or more, sufficient corrosion resistance will be acquired. Although the upper limit of the thickness of the coat which can be manufactured by this invention is not limited, it is the thickness for which 3 micrometers or less 5 micrometers or less were desirably suitable in the practical use side from the request based on the miniaturization of the magnet itself. In addition, it cannot be overemphasized that spreading of the sol liquid on the front face of a magnet and heat treatment following it may be repeated two or more times, and may be performed if needed.

[0031] When the metal oxide film which consists of a metallic-oxide component containing aluminum oxide, Si oxide, Ti oxide, etc. as a metal oxide film is formed in a magnet front face, it can check having the volume phase which is carrying out the chemical bond to the metal atom with which R atom constitutes a metal oxide film through an oxygen atom between a coat and a magnet for example, with X-ray-photoelectron-spectroscopy equipment (XPS) etc. In this volume phase, since the chemical bond is carried out to the metal atom with which R atom constitutes a metal oxide film through an oxygen atom and 0.5eV or more shift (chemical shift) of the binding energy (Binding Energy) of 3d orbit of R atom is carried out to a high energy side by measurement by the above-mentioned equipment, distinction of the existence is easy.

[0032] In addition, laminating formation of still more nearly another coat may be carried out on the metal oxide film of this invention. By adopting such a configuration, the property of a metal oxide film can be reinforced and complemented, or the further functionality can be given.

[0033] The rare earth elements (R) in the rare earth system permanent magnet used in this invention have at least one sort or a still more desirable thing containing at least one sort in La, Ce, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, and Y among Nd, Pr, Dy, Ho, Tb, and Sm. Moreover, although it is usually sufficient with one sort in R, it can be practically used for any expedient reason of acquisition of two or more sorts of mixture (a misch metal, didym, etc.).

[0034] since the crystal structure serves as a cubic organization of the same structure as alpha-Fe under by 10 atom %, if high magnetic properties and high coercive force (HcJ) are not acquired but the content of R in a R-Fe-B system permanent magnet exceeds 30 atom % on the other hand especially -- R -- since the permanent magnet of the property which the rich nonmagnetic phase increased, and the residual magnetic flux density (Br) fell and was excellent is not obtained, as for the content of R, it is desirable that it is ten atoms [ of a presentation ] % - 30 atom %.

[0035] Since high HcJ will not be obtained if Br falls under by 65 atom % and 80 atom % is exceeded, the content of Fe has desirable content of 65 atoms % - 80 atom %. Moreover, although the temperature characteristic can be improved without spoiling the magnetic properties of the magnet obtained by permuting a part of Fe by Co, if the amount of Co permutations exceeds 20% of Fe, since magnetic properties will deteriorate, it is not desirable. When the amount of Co permutations is pentatomic % - 15 atom %, since Br increases as compared with the case where it does not permute, although high flux density is obtained, it is desirable.

[0036] if, as for the content of B, rhombohedron structure serves as the main phase under by 2 atom %, and high HcJ is not obtained but 28 atom % is exceeded -- B -- since the permanent magnet of the property which the rich nonmagnetic phase increased, and Br fell and was excellent is not obtained, content of two atoms % - 28 atom % is desirable. Moreover, less than [ 2.0wt% ] may be contained with a kind and the total quantity at least among P not more than 2.0wt%, and S not more than 2.0wt% for an improvement of magnetic manufacturability or low-pricing. Furthermore, magnetic corrosion resistance is improvable by permuting a part of B by C not more than 30wt%.

[0037] Furthermore, at least one sort of addition has effectiveness in the improvement of the square shape nature of coercive force or a demagnetization curve, an improvement of manufacturability, and low-pricing among aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Sb, germanium, Sn, Zr, nickel, Si, Zn, Hf, and Ga. In addition, since Br is needed T or more [ 0.9 ] at least in order to make maximum energy product (BH) max into three or more 159 kJ/m, as for the addition, adding in the range which fulfills these conditions is desirable. In addition, a R-Fe-B system permanent magnet is not hindered by what contains an unescapable impurity on industrial production in addition to R, Fe, and B, either.

[0038] Moreover, the compound which has the crystal structure of the tetragonal system which is in the range whose diameter of average crystal grain is 1 micrometer - 80 micrometers in the R-Fe-B system permanent magnet used in this invention is made into the main phase. The sintered magnet characterized by including 1% - 50% of nonmagnetic phase (except for an oxide phase) by the volume ratio shows  $H_{cJ} \geq 80$  kA/m,  $Br > 0.4T$ , and  $(BH)_{max} \geq 80$  kJ/m<sup>3</sup>, and the maximum of (BH) max reaches three or more 199 kJ/m.

[0039] furthermore, as R-Fe-B system permanent magnets other than the above An anisotropy R-Fe-B system bond magnet which is indicated by JP,9-92515,A, A software magnetism phase which is indicated by JP,8-203714,A The Nd-Fe-B system nano composite magnet which has for example, (alpha-Fe and Fe<sub>3</sub>B), and a hard magnetism phase (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B), The bond magnet using the isotropic Nd-Fe-B system magnet powder (for example, product made from trade name:MQP-B-MQI) created by the melt quenching method currently widely used from the former etc. is mentioned. Using binders, such as an epoxy resin, these are used by each, when fabricated by the predetermined configuration.

[0040] The permanent magnet characterized by what is expressed with  $1(Fe_{1-x}R_x)-yNy$  ( $0.07 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ ) given in JP,5-82041,B as a R-Fe-N system permanent magnet, for example is mentioned.

[0041]

[Example] For example, as it was indicated by the U.S. Pat. No. 4770723 number official report, the well-known casting ingot was ground, and the following experiments were conducted using the sintered magnet (a "magnet object test piece" is called below) of the 23mmx10mmx6mm dimension of the 17Nd(s)-1Pr-75Fe-7B presentation acquired by performing shaping, sintering, heat treatment, and surface treatment after pulverizing. In the following experiments, the thickness of a metal oxide film was measured by electron microscope observation of the fracture surface. The amount of C in a metal oxide film was measured using the glow discharge mass spectroscopy. The structure of a metal oxide film was analyzed using X-ray diffractometer. In addition, in the following examples, although explained taking the case of application to a sintered magnet, this invention is not restricted to application to a sintered magnet, and can be applied also to a bond magnet.

[0042] Example 1-example 3: It adjusted by the presentation, viscosity, and pH which show sol liquid in Table 2 of each component of aluminum compound shown in Table 1, a catalyst, a stabilizing agent, an organic solvent, and water. To the magnet object test piece which defecated the front face by shot blasting and solvent degreasing, with the DIP coating method, it heat-treated by having applied at the raising rate which shows sol liquid in Table 3, and aluminum oxide film was formed in the front face. The thickness of obtained aluminum oxide film (aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coat: 0< x≤3) and the amount of C in a coat are shown in Table 4. Moreover, the XPS measurement result of the magnet which has aluminum oxide film obtained in the example 2 in Table 4 in the chemical shift value by the side of the high energy of 3d orbit of Nd by XPS is shown in drawing 1. In addition, XPS measurement used ESCA-850 (Shimadzu Corp. make), under conditions of 10 - 6 or less Pa of degree of vacuums, using MgK alpha rays as an X-ray, is the acceleration voltage of 8kV, and 30mA of currents, and went in the range of 976eV - 992eV. Performing sample rotation, it is the acceleration voltage of 2kV, and 20mA of currents, and the chemical shift value performed Ar ion etching (beam scan), and the photoelectron spectrum of 3d orbit of Nd inside a volume phase part and a magnet was measured, and it asked for it from the peak location of the obtained spectrum. This coat was amorphous as a result of carrying out structural analysis of the obtained aluminum oxide film with an X-ray diffraction method. Moreover, this coat was a precise thing without a pinhole as a result of the surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope.

[0043]

[Table 1]

	Al化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例1	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実施例2	アルミニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実施例3	アルミニウムブトキシド	塩酸	使用せず	2-メトキシエタノール

IPA: イソプロピルアルコール

[0044]

[Table 2]

	Al化合物配合割合 (wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Al化合物	安定化剤/Al化合物	水/Al化合物		
実施例1	8	0.001	1.5	3	3.6	3.1
実施例2	5	2	1	1	2.4	3.9
実施例3	1	0.005	0	0(*)	1.5	2.4

(\*): 大気中の水蒸気利用

[0045]

[Table 3]

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例1	1	240°C × 20min
実施例2	3	200°C × 30min
実施例3	10	175°C × 60min

[0046]

[Table 4]

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例1	0.3	150	1.2
実施例2	0.5	220	1.4
実施例3	0.8	340	1.1

[0047] The magnet which has obtained aluminum oxide film was left for 250 hours under the high-humidity/temperature condition of 90% of temperature [ of 60 degrees C ] x relative humidity, and the corrosion-resistant accelerated test was performed. The magnetic properties before and behind a trial and the appearance change situation after a trial are shown in Table 5. The magnet which has obtained aluminum oxide film is a precise thing in which a pinhole does not have the coat itself. Moreover, since it has the volume phase which is carrying out the chemical bond to aluminum atom with which Nd atom constitutes aluminum oxide film through an oxygen atom between a coat and a magnet on the whole magnet front face, the adhesion over the magnet front face of a coat is high, and a coat does not exfoliate after a trial. Therefore, it turned out that the corrosion resistance demanded is fully satisfied, without magnetic properties and an appearance deteriorating most under the above severe conditions so that clearly from Table 5.

[0048]

[Table 5]

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例1	1.14	1322	243	1.13	1298	236	変化無し
実施例2	1.14	1314	242	1.11	1282	233	変化無し
実施例3	1.13	1322	242	1.12	1314	237	変化無し
比較例1	1.14	1314	242	1.07	1258	224	局部発錆
比較例2	1.13	1330	243	1.05	1242	217	全面発錆

[0049] The example 1 of a comparison: The magnet object test piece was immersed in the 4-acetyl-3-BUTENIROKISHIRU-aluminum-G i-propoxy rate, after defecating a front face by shot blasting and solvent degreasing, and it was left at the room temperature for 2 hours, and aluminum oxide film of 0.5 micrometers of thickness was formed in the front face. When surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope was performed about obtained aluminum oxide film, many pinholes with a diameter of several micrometers were observed. The corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed to the magnet which has obtained aluminum oxide film. The result is shown in Table 5. It turned out that the magnet which has obtained aluminum oxide film as a result does not satisfy the corrosion resistance demanded in magnetic properties and an appearance.

[0050] The example 2 of a comparison: The corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed to the magnet object test piece. The result is shown in Table 5. As a result, it turned out that a magnet object test piece does not satisfy the corrosion resistance demanded in magnetic properties and an appearance.

[0051] Example 4-example 6: It adjusted by the presentation, viscosity, and pH which show sol liquid in Table 7 of each component of Si compound shown in Table 6, a catalyst, an organic solvent, and water. To the magnet object test piece which defecated the front face by shot blasting and solvent degreasing, with the DIP coating method, it heat-treated by having applied at the raising rate which shows sol liquid in Table 8, and Si oxide film was formed in the front face. The thickness of obtained Si oxide film (SiO<sub>x</sub> coat: 0<x≤2) and the amount of C in a coat are shown in Table 9. Moreover, the XPS measurement result of the magnet which has Si oxide film obtained in the example 6 in Table 9 in the chemical shift value by the side of the high energy of 3d orbit of Nd by XPS is shown in drawing 2 (a measuring method is the same as the example 1-example 3). In addition, the XPS measurement result of 2p orbitals of Si where Si atom in Si oxide film means having the volume phase which is carrying out the chemical bond to Nd atom through the oxygen atom is shown in drawing 3 (the - measuring range as the measuring method of Nd where a measuring method is the same is 94eV - 110eV). This coat was amorphous as a result of carrying out structural analysis of the obtained Si oxide film with an X-ray diffraction method. Moreover, this coat was a precise thing without a pinhole as a result of the surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope.

[0052]

Table 6]

	Si化合物	触媒	有機溶媒
実施例4	テトラメトキシシラン	塩酸	メタノール
実施例5	テトラエトキシシラン	酢酸	IPA
実施例6	モノメチルトリエトキシシラン	硝酸	エタノール

IPA: イソプロピルアルコール

[0053]

Table 7]

	Si化合物配合割合 (wt%, SiO <sub>2</sub> 換算)	モル比		粘度 (cP)	pH
		触媒/Si化合物	水/Si化合物		
実施例4	5	0.001	3	1.4	3.2
実施例5	1	2	2	1.3	4.1
実施例6	10	0.005	10	1.7	2.2

[0054]

Table 8]

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例4	7	150°C × 20min
実施例5	5	200°C × 10min
実施例6	10	100°C × 20min

[0055]

Table 9]

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例4	0.5	320	1.3
実施例5	0.08	95	1.1
実施例6	2	450	1.2

[0056] The corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed to the magnet which has obtained Si oxide film. The result is shown in Table 10. The magnet which has obtained Si oxide film is a precise thing in which a pinhole does not have the coat itself. Moreover, since it has the volume phase which is carrying out the chemical bond to Si atom with which Nd atom constitutes Si oxide film through an oxygen atom between a coat and a magnet on the whole magnet front face, the adhesion over the magnet front face of a coat is high, and a coat does not exfoliate after a trial. Therefore, it turned out that the



corrosion resistance demanded is fully satisfied, without magnetic properties and an appearance deteriorating most under a severe condition so that clearly from Table 10.

[0057]

Table 10]

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例4	1.14	1314	242	1.13	1306	237	変化無し
実施例5	1.14	1322	243	1.11	1290	234	変化無し
実施例6	1.13	1322	242	1.12	1314	238	変化無し
比較例3	1.14	1314	242	1.09	1266	226	局部発錆
比較例4	1.13	1322	242	1.08	1258	225	局部発錆

[0058] The example 3 of a comparison: Si oxide film of 0.5 micrometers of thickness was formed in the front face by applying a tetra-ethoxy silane to the magnet object test piece which defecated the front face by shot blasting and solvent degreasing with a spray method, and heating at 150 degrees C for 20 minutes. When surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope was performed about obtained Si oxide film, many pinholes with a diameter of several micrometers were observed. The corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed to the magnet which has obtained Si oxide film. The result is shown in Table 10. It turned out that the magnet which has obtained Si oxide film as a result does not satisfy the corrosion resistance demanded in magnetic properties and an appearance.

[0059] The example 4 of a comparison: Si oxide film of 0.5 micrometers of thickness was formed in the front face by applying the colloidal silica solution with which SiO<sub>2</sub> becomes 30wt(s)% and isopropyl alcohol becomes [ pure water ] the magnet object test piece which defecated the front face by shot blasting and solvent degreasing from 35wt(s)% 35wt(s)% with a spray method, and heating it at 160 degrees C for 20 minutes. When surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope was performed about obtained Si oxide film, many pinholes with a diameter of several micrometers were observed. The corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed to the magnet which has obtained Si oxide film. The result is shown in Table 10. It turned out that the magnet which has obtained Si oxide film as a result does not satisfy the corrosion resistance demanded in magnetic properties and an appearance.

[0060] An example 7 and an example 8: It adjusted by the presentation, viscosity, and pH which show sol liquid in Table 12 of each component of Ti compound shown in Table 11, a catalyst, a stabilizing agent, an organic solvent, and water. To the magnet object test piece which defecated the front face by shot blasting and solvent degreasing, with the DIP coating method, it heat-treated by having applied at the raising rate which shows sol liquid in Table 13, and Ti oxide film was formed in the front face. The thickness of obtained Ti oxide film (TiO<sub>x</sub> coat: 0< x≤2) and the amount of C in a coat are shown in Table 14. Moreover, the XPS measurement result of the magnet which has Ti oxide film obtained in the example 8 in Table 14 in the chemical shift value by the side of the high energy of 3d orbit of Nd by XPS is shown in drawing 4 (a measuring method is the same as the example 1-example 3). This coat was amorphous as a result of carrying out structural analysis of the obtained Ti oxide film with an X-ray diffraction method. Moreover, this coat was a precise thing without a pinhole as a result of the surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope.

[0061]

Table 11]

	Ti化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例7	チタニウムイソプロポキシド	硝酸	使用せず	エタノール
実施例8	チタニウムブトキシド	塩酸	アセチルアセトン	エタノール+IPA

IPA: イソプロピルアルコール

[0062]

Table 12]

	Ti化合物配合割合 (wt%, TiO <sub>2</sub> 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Ti化合物	安定化剤/Ti化合物	水/Ti化合物		
実施例7	3	0.002	0	1	2.2	2.1
実施例8	5	0.005	1.5	3	1.7	2.6

[0063]

Table 13]

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例7	3	240°C × 20min
実施例8	5	200°C × 30min

[0064]

Table 14]

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例7	0.4	230	1.2
実施例8	0.7	390	1.0

[0065] The corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed to the magnet which has obtained Ti oxide film. The result is shown in Table 15. The magnet which has obtained Ti oxide film is a precise thing in which a pinhole does not have the coat itself. Moreover, since it has the volume phase which is carrying out the chemical bond to Ti atom with which Nd atom constitutes Ti oxide film through an oxygen atom between a coat and a magnet on the whole magnet front face, the adhesion over the magnet front face of a coat is high, and a coat does not exfoliate after a trial. Therefore, it turned out that the

corrosion resistance demanded is fully satisfied, without magnetic properties and an appearance deteriorating most under a severe condition so that clearly from Table 15.

[0066]

[Table 15]

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例7	1.15	1322	244	1.13	1306	237	変化無し
実施例8	1.14	1314	242	1.11	1290	234	変化無し
比較例5	1.15	1306	242	1.07	1250	225	局部発錆

[0067] The example 5 of a comparison: The magnet object test piece was immersed in n-hexane solution (5wt%) of G i-propoxytitanium-distearate, after defecating a front face by shot blasting and solvent degreasing, desiccation was performed for 60 degree-Cx 30 minutes in nitrogen-gas-atmosphere mind, and Ti oxide film of 0.5 micrometers of thickness was formed in the front face. When surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope was performed about obtained Ti oxide film, many pinholes with a diameter of several micrometers were observed. The corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed to the magnet which has obtained Ti oxide film. The result is shown in Table 15. It turned out that the magnet which has obtained Ti oxide film as a result does not satisfy the corrosion resistance demanded in magnetic properties and an appearance.

[0068] Example 9: It adjusted by the presentation, viscosity, and pH which show sol liquid in Table 17 of each component of Si compound shown in Table 16 and Zr compound, a catalyst, a stabilizing agent, an organic solvent, and water. To the magnet object test piece which defecated the front face by shot blasting and solvent degreasing, with the DIP coating method, it heat-treated by having applied at the raising rate which shows sol liquid in Table 18, and the Si-Zr multiple oxide coat was formed in the front face. The thickness of the obtained Si-Zr multiple oxide coat (SiO<sub>x</sub>-ZrO<sub>y</sub> coat: 0< x<=2, 0< y<=2) and the amount of C in a coat are shown in Table 19. Moreover, the chemical shift value by the side of the high energy of 3d orbit of Nd by XPS is shown in Table 19 (a measuring method is the same as the example 1-example 3). This coat was amorphous as a result of carrying out structural analysis of the obtained Si-Zr multiple oxide coat with an X-ray diffraction method. Moreover, this coat was a precise thing without a pinhole as a result of the surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope.

[0069]

[Table 16]

	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例9	テトラエトキシシラン ジルコニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA

IPA: イソプロピルアルコール

[0070]

[Table 17]

	金属化合物配合割合 (wt%, SiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub> 換算)	モル比				粘度 (cP)	pH
		Si/Si+Zr	触媒/M	安定化剤/M	水/M		
実施例9	5	0.34	2	1	1	1.9	3.9

M: 金属化合物(Si化合物+Zr化合物)

[0071]

[Table 18]

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例9	5	240°C × 20min

[0072]

[Table 19]

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例9	0.7	350	0.9

[0073] The corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed to the magnet which has the obtained Si-Zr multiple oxide coat. The result is shown in Table 20. The magnet which has the obtained Si-Zr multiple oxide coat is a precise thing in which a pinhole does not have the coat itself. Moreover, since it has the volume phase which is carrying out the chemical bond to Si atom with which Nd atom constitutes a Si-Zr multiple oxide coat through an oxygen atom between a coat and a magnet on the whole magnet front face, the adhesion over the magnet front face of a coat is high, and a coat does not exfoliate after a trial. Therefore, it turned out that the corrosion resistance demanded is fully satisfied, without magnetic properties and an appearance deteriorating most under a severe condition so that clearly from Table 20.

[0074]

[Table 20]

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例9	1.14	1314	242	1.12	1306	234	変化無し

[0075] Example 10: It adjusted by the presentation, viscosity, and pH which show sol liquid in Table 22 of each component of Zr compound shown in Table 21, a catalyst, a stabilizing agent, an organic solvent, and water. To the magnet object test piece which

defecated the front face by shot blasting and solvent degreasing, with the DIP coating method, it heat-treated by having applied at the raising rate which shows sol liquid in Table 23, and Zr oxide film was formed in the front face. The thickness of obtained Zr oxide film (ZrOx coat:  $0 < x \leq 2$ ) and the amount of C in a coat are shown in Table 24. This coat was amorphous as a result of carrying out structural analysis of the obtained Zr oxide film with an X-ray diffraction method. Moreover, this coat was a precise thing without a pinhole as a result of the surface observation (scale factor: x1000) by the electron microscope.

[0076]

[Table 21]

	Zr化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例10	ジルコニウムイソプロポキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール

[0077]

[Table 22]

	Zr化合物配合割合 (wt%, ZrO <sub>2</sub> 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Zr化合物	安定化剤/Zr化合物	水/Zr化合物		
実施例10	5	2	1.5	2	1.8	4.0

[0078]

[Table 23]

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実施例10	5	240°C × 10min	(引き上げ→熱処理)×5

[0079]

[Table 24]

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)
実施例10	0.8	380

[0080] Rinsing and desiccation were performed after the magnet which has obtained Zr oxide film was immersed in 1 mol/l and a NaOH water solution with a temperature of 65 degrees C for 2 hours. Then, the corrosion-resistant accelerated test of the same conditions as the example 1-example 3 was performed. The result is shown in Table 25. The magnet which has obtained Zr oxide film is a precise thing in which a pinhole does not have the coat itself so that clearly from Table 25. Moreover, the adhesion over the magnet front face of a coat is high, and a coat does not exfoliate after a trial. Therefore, it turned out that the corrosion resistance demanded and alkali resistance are fully satisfied, without magnetic properties and an appearance deteriorating most, even if it left it under the severe condition after being immersed in the alkali system water solution.

[0081]

[Table 25]

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例10	1.15	1305	243	1.13	1297	236	変化無し

[0082]

[Effect of the Invention] In addition to the formed coat itself being a precise thing without a pinhole, since the adhesion over the magnet front face of a coat is high, the rare earth system permanent magnet by which the metal oxide film is formed in the magnet front face by the sol gel forming-membranes method of this invention can acquire sufficient corrosion resistance, even if the thickness of a coat is thin. Therefore, close dimensional accuracy can be attained and improvement in sensitive volume of a magnet can be aimed at. Since the rare earth system permanent magnet with which the metal oxide film which consists of a metallic-oxide component containing aluminum oxide, Si oxide, Ti oxide, etc. especially is formed in the magnet front face has the volume phase which is carrying out the chemical bond to the metal atom with which R atom constitutes a metal oxide film through an oxygen atom between a coat and a magnet on the whole magnet front face, a coat has the adhesion which was extremely excellent to the magnet front face. Moreover, in addition to the outstanding corrosion resistance, the rare earth system permanent magnet with which the metal oxide film which consists of a metallic-oxide component containing Zr oxide is formed in the magnet front face has the outstanding alkali resistance. As effectiveness on the manufacture in the case of forming a metal oxide film by the sol gel forming-membranes method, it is mentioned first that the sol liquid to be used hardly uses water, but can prevent the corrosion of the magnet at the time of coat formation since the most consists of the organic substance. moreover, since it is the very thin film, the heat treatment is quickly perfect at the time of coat formation -- etc. -- a process is simple. Furthermore, since it can form at low temperature, it is low cost, and since the process is simple, there is little plant-and-equipment investment needed, and it ends. The coat consists of a metal and oxygen, and since waste fluid processing is also easy, there are few problems on an environment.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the XPS measurement result about 3d orbit of magnetic Nd which has aluminum oxide film obtained in the example 2 of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the XPS measurement result about 3d orbit of magnetic Nd which has Si oxide film obtained in the example 6 of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the XPS measurement result about 2 p orbitals of magnetic Si which has Si oxide film obtained in the example 6 of this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing the XPS measurement result about 3d orbit of magnetic Nd which has Ti oxide film obtained in the example 8 of this invention.

---

[Translation done.]

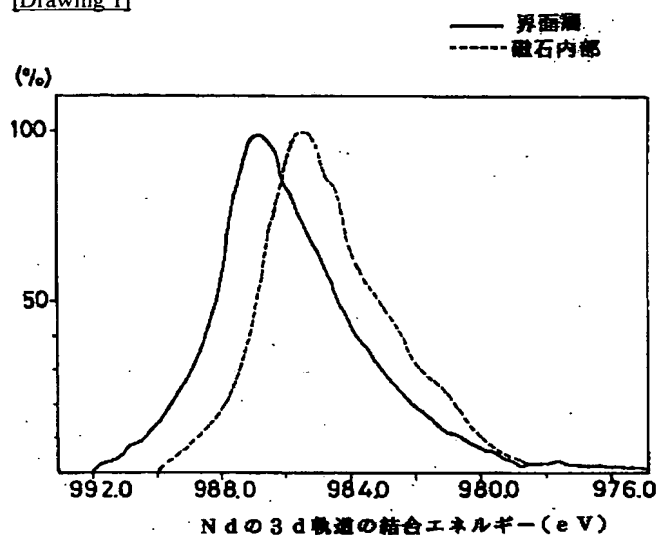
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

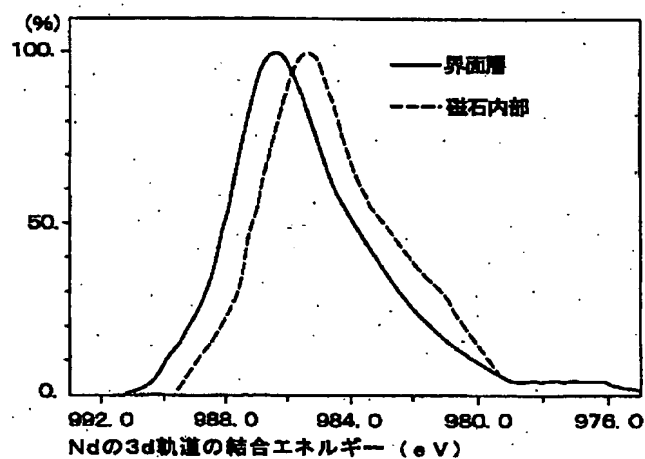
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

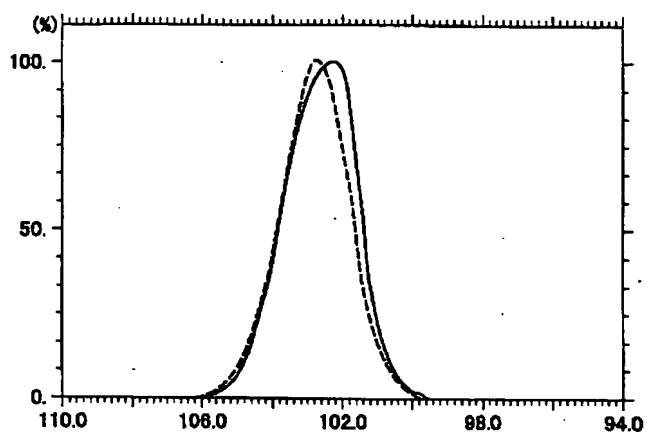
[Drawing 1]



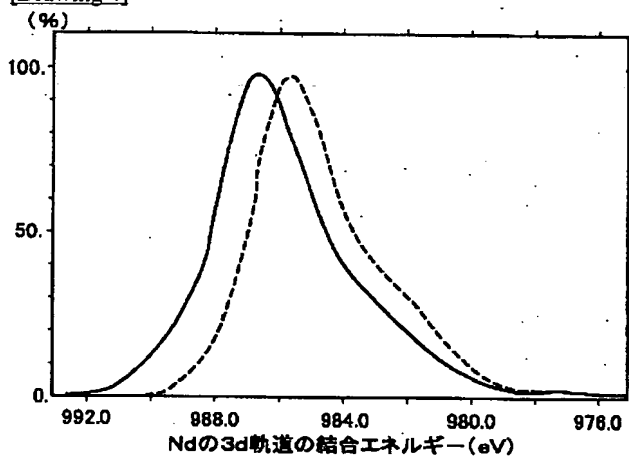
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

2/7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-76914

(P2001-76914A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04	H 5 E 0 4 0
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 6 2
H 0 1 F 41/02		H 0 1 F 41/02	G

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-337841	(71) 出願人	000183417 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(22) 出願日	平成11年11月29日 (1999. 11. 29)	(72) 発明者	西内 武司 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-375728	(72) 発明者	菊井 文秋 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(32) 優先日	平成10年12月17日 (1998. 12. 17)	(74) 代理人	100087745 弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-51934		
(32) 優先日	平成11年2月26日 (1999. 2. 26)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-106027		
(32) 優先日	平成11年4月14日 (1999. 4. 14)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

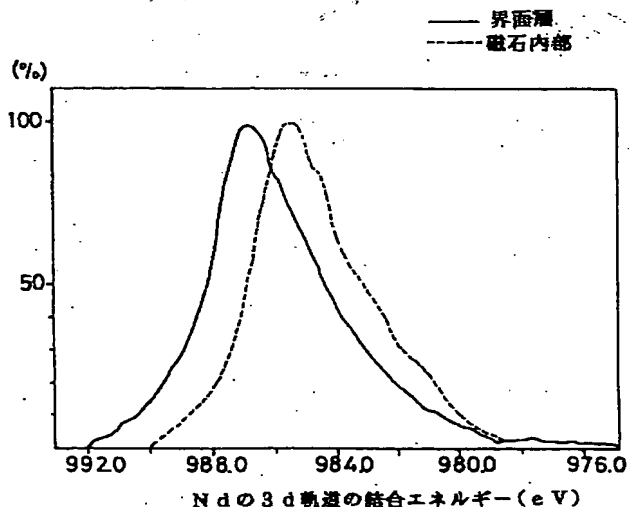
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類系永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐食性を示す薄くて緻密な金属酸化物皮膜を、優れた密着性のもとに磁石表面に有する希土類系永久磁石および該磁石の低コストで環境への影響の少ない簡易な製造方法を提供すること。

【解決手段】 ソルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されていることを特徴とする。



FP05-0128-  
0000-TO  
05.7.05  
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されていることを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項2】 希土類系永久磁石がR-Fe-B系永久磁石であることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項3】 希土類系永久磁石がR-Fe-N系永久磁石であることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項4】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項5】 金属酸化物皮膜が非晶質であることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項6】 金属酸化物皮膜がCを含有することを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項7】 Cの含量が50ppm~1000ppm (wt/wt)であることを特徴とする請求項6記載の希土類系永久磁石。

【請求項8】 金属酸化物皮膜の膜厚が0.01μm~5μmであることを特徴とする請求項1記載の希土類系永久磁石。

【請求項9】 ソルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することを特徴とする希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項10】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項9記載の希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項11】 金属酸化物皮膜を有する希土類系永久磁石において、該皮膜と該磁石との間に、R(希土類元素)原子が酸素原子を介して該皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有することを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項12】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項11記載の希土類系永久磁石。

【請求項13】 ソルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することによって、界面層が形成されていることを特徴とする請求項11記載の希土類系永久磁石。

【請求項14】 ソルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することによって、該皮膜と該磁石との間に、R(希土類元素)原子が酸素原子を介して該皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に形成することを特徴とする希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項15】 金属酸化物皮膜がAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする請求項14記載の希土類系永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐食性を示す薄くて緻密な金属酸化物皮膜を、優れた密着性のもとに磁石表面に有する希土類系永久磁石および該磁石の低コストで環境への影響の少ない簡易な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Nd-Fe-B系永久磁石に代表されるR-Fe-B系永久磁石やSm-Fe-N系永久磁石に代表されるR-Fe-N系永久磁石などの希土類系永久磁石は、Sm-Co系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有している。従って、特にR-Fe-B系永久磁石は今日様々な分野で使用されている。しかしながら、希土類系永久磁石は大気中で酸化腐食されやすいRを含む。それ故、何の表面処理も行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁気特性の劣化やばらつきを招くことになる。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染するおそれがある。

【0003】上記の点に鑑み、磁石表面に耐食性皮膜として金属酸化物皮膜を形成する方法が各種提案されている。例えば、特開昭63-192216号公報には、磁石表面にAl化合物、Si化合物、Ti化合物を塗布した後に乾燥して各種金属酸化物皮膜を形成する方法が記載されている。また、特公平2-37081号公報には、磁石表面にSi-アルコラートを塗布した後に加熱分解してSi酸化物皮膜を形成する方法が記載されている。また、特開昭63-301506号公報には、無機質微粒子(SiO<sub>2</sub>)を含むコロイダル溶液を塗装し、加熱固化する方法が記載されている。また、特開昭63-168009号公報には、磁石表面にTi化合物を付着させた後、不活性雰囲気中で700℃以上の高温で熱処理する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、希土類系永久磁石が使用される電子業界や家電業界では、部品の小型化やダウンサイジング化が進んでおり、それに対応して、磁石自体も小型化、コストダウンが要求されている。この要求を満たすためには、磁石の表面処理も、より高い寸法精度(薄膜化、薄膜における高耐食性)で、磁石の有効体積向上を図り、かつ低コストにて行わなければならない。また、環境に対する配慮も今日では不可欠であり、処理液や皮膜自体の環境に与える影響にも考慮する



必要がある。しかしながら、前述の、これまでに提案された方法では、このような時代の流れに対応することは困難である。即ち、特開昭63-192216号公報や特公平2-37081号公報に記載の方法では、化学的に不安定な金属化合物自体や、化学的に不安定な金属化合物を単に溶媒で希釈しただけの溶液を用いるので、金属化合物が成膜工程途中で蒸発してしまったりすることから、形成される金属酸化物皮膜にピンホールが生じる。また、単に金属化合物同士が反応して皮膜を形成しているに過ぎないので、皮膜と磁石表面との密着性が劣り、両者の熱膨張率の違いから加熱後の冷却時にクラックを発生しやすいことなどの問題点を有している。従って、耐食性が不安定となり、結果的に薄膜への適用は困難となる。また、特開昭63-301506号公報に記載の方法では、無機質微粒子からなる皮膜が磁石表面に堆積されるだけであるので、ピンホールのない緻密な皮膜は得られず、皮膜と磁石表面との密着性も劣る。また、特開昭63-168009号公報に記載の方法では、特開昭63-192216号公報や特公平2-37081号公報に記載の方法の有する問題点以外にも、高温熱処理を行わなければならないので、磁石自体の磁気特性劣化を招くおそれがあること、製造設備が大がかりになってコストが高くなること、熱に強いとはいえないボンド磁石には適用できないことなどの問題点を有している。そこで、本発明においては、優れた耐食性を示す薄くて緻密な金属酸化物皮膜を、優れた密着性のもとに磁石表面に有する希土類系永久磁石および該磁石の低コストで環境への影響の少ない簡易な製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の点に鑑みて種々の検討を行った結果、ゾルゲル成膜法により磁石表面に形成された金属酸化物皮膜は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものであることに加え、磁石表面に対する密着性が高いので、皮膜の膜厚が薄くても、従来の金属酸化物皮膜に比較して、優れた耐食性を有することを知見した。

【0006】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の希土類系永久磁石は、請求項1記載の通り、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されていることを特徴とする。また、請求項2記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、希土類系永久磁石がR-F e-B系永久磁石であることを特徴とする。また、請求項3記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、希土類系永久磁石がR-F e-N系永久磁石であることを特徴とする。また、請求項4記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜がA l酸化物、S i酸化物、T i酸化物、Z r酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金

属酸化物成分からなることを特徴とする。また、請求項5記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜が非晶質であることを特徴とする。また、請求項6記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜がCを含有することを特徴とする。また、請求項7記載の希土類系永久磁石は、請求項6記載の希土類系永久磁石において、Cの含量が50ppm~1000ppm(wt/wt)であることを特徴とする。また、請求項8記載の希土類系永久磁石は、請求項1記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜の膜厚が0.01μm~5μmであることを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項9記載の通り、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することを特徴とする。また、請求項10記載の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項9記載の希土類系永久磁石の製造方法において、金属酸化物皮膜がA l酸化物、S i酸化物、T i酸化物、Z r酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石は、請求項11記載の通り、金属酸化物皮膜を有する希土類系永久磁石において、該皮膜と該磁石との間に、R(希土類元素)原子が酸素原子を介して該皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有することを特徴とする。また、請求項12記載の希土類系永久磁石は、請求項11記載の希土類系永久磁石において、金属酸化物皮膜がA l酸化物、S i酸化物、T i酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。また、請求項13記載の希土類系永久磁石は、請求項11記載の希土類系永久磁石において、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することによって、界面層が形成されていることを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項14記載の通り、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を磁石表面に形成することによって、該皮膜と該磁石との間に、R(希土類元素)原子が酸素原子を介して該皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に形成することを特徴とする。また、請求項15記載の希土類系永久磁石の製造方法は、請求項14記載の希土類系永久磁石の製造方法において、金属酸化物皮膜がA l酸化物、S i酸化物、T i酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含む金属酸化物成分からなることを特徴とする。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の希土類系永久磁石は、ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されていることを特徴とする。

【0008】本発明においてゾルゲル成膜法により磁石表面に形成される金属酸化物皮膜は、単一の金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜であってもよいし、二成分

以上の金属酸化物成分からなる金属複合酸化物皮膜であってもよい。

【0009】単一の金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜としては、例えば、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Mg酸化物、Ca酸化物からなる金属酸化物皮膜、即ち、Al酸化物皮膜 ( $Al_2O_x$  皮膜:  $0 < x \leq 3$ )、Si酸化物皮膜 ( $SiO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 2$ )、Ti酸化物皮膜 ( $TiO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 2$ )、Mg酸化物皮膜 ( $MgO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 1$ )、Ca酸化物皮膜 ( $CaO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 1$ ) が挙げられる。これらの金属酸化物皮膜は、磁石表面に対して極めて優れた密着性を有する点において望ましい。中でも、Al酸化物皮膜、Si酸化物皮膜、Ti酸化物皮膜は、ゾルゲル成膜法により皮膜を形成するに際して調整されるゾル液が比較的安定である点において望ましい。特に、Si酸化物皮膜を形成するためのゾル液は、他の金属酸化物皮膜を形成するためのゾル液に比べて極めて安定である点や、他の金属酸化物成分からなる皮膜を形成する場合に比べて低温で形成できるので、磁石の磁気特性に対する影響を少なくすることができる点において望ましい。

【0010】上記の金属酸化物皮膜が磁石表面に対して極めて優れた密着性を有するという特性は、本発明者らが、希土類系永久磁石に含まれるRが比較的低温においても酸素と強い反応性を示すことに着目し、研究を重ねてきた結果、見出されたものである。即ち、ゾルゲル成膜法により磁石表面にAl酸化物などからなる金属酸化物皮膜を形成すると、R原子が、これらの皮膜の構成源となる金属化合物などに由来する酸素原子と反応し、酸素原子を介して皮膜を構成するこれらの金属原子と化学結合する。ゾルゲル成膜法により形成される皮膜は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものであるので、R原子と金属原子との酸素原子を介した化学結合は磁石表面全体で起こる。その結果、皮膜と磁石との間に、R原子が酸素原子を介して皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層が磁石表面全体に形成されるので、皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、皮膜と磁石との間での剥離や腐食が起こりにくい（ピンホールが存在すると、ピンホールの部分には界面層が形成されていないので、その周辺の密着性は自ずと弱くなり、そこから剥離や腐食が進行する）という点に基づく特性である。この特性は、磁石表面に、RやFeを主成分とする酸化層が存在する場合や、R-Fe-N系永久磁石においては、酸化層の他に窒化層が存在する場合において、その表面に界面層が形成された場合でも得ることができる。

【0011】単一の金属酸化物成分からなるその他の皮膜としては、Zr酸化物からなる皮膜、即ち、Zr酸化物皮膜 ( $ZrO_x$  皮膜:  $0 < x \leq 2$ ) が挙げられる。Zr酸化物皮膜は、耐食性に加えて耐アルカリ性に優れている。従って、Zr酸化物皮膜を有する磁石を、環境上望ましくない塩素系洗浄剤に代わって注目されているア

ルカリ系洗浄剤で洗浄した場合でも、皮膜の劣化、ひいては磁気特性の劣化や発錆などを引き起こすおそれがない。

【0012】上記の理由により、二成分以上の金属酸化物成分からなる金属複合酸化物皮膜の場合、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物から選ばれる少なくとも一成分を含むことが望ましい。即ち、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物を含む皮膜は、磁石表面に対して極めて優れた密着性を有する点と皮膜を形成するためのゾル液が比較的安定である点において望ましい。また、Zr酸化物を含む皮膜は、耐食性に加えて耐アルカリ性に優れている点において望ましい。このような二成分以上の金属酸化物成分からなる金属複合酸化物皮膜としては、例えば、Si-Al複合酸化物皮膜 ( $SiO_x \cdot Al_2O_y$  皮膜:  $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 3$ )、Si-Ti複合酸化物皮膜 ( $SiO_x \cdot TiO_y$  皮膜:  $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ )、Si-Zr複合酸化物皮膜 ( $SiO_x \cdot ZrO_y$  皮膜:  $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ ) などが挙げられる。

【0013】ゾルゲル成膜法による金属酸化物皮膜の磁石表面への形成は、金属酸化物皮膜の構成源となる金属化合物の、加水分解反応や重合反応などによって得られたゾル液を、磁石表面に塗布した後、熱処理することによって行う。

【0014】ゾル液は、金属酸化物皮膜の構成源となる金属化合物、触媒、安定化剤、水などを有機溶媒中で調整し、該金属化合物の加水分解反応や重合反応などにより得られるコロイドが分散した溶液を用いる。

【0015】金属酸化物皮膜の構成源となる金属化合物としては、金属のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどのアルコキシド（一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい）、金属のシュウ酸塩、酢酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩などのカルボン酸塩、金属アセチルアセトナートなどのキレート化合物、さらには金属の硝酸塩や塩化物に代表される無機塩などを単独で、または混合して用いることができる。ゾル液の安定性やコストなどを考慮すると、例えば、Al酸化物皮膜を形成する際に用いられるAl化合物の場合は、Alのプロポキシドやブトキシドなど炭素数が3~4のアルコキシル基を有するアルコキシド、金属の酢酸塩やオクチル酸塩などのカルボン酸塩を用いることが望ましい。Si酸化物皮膜を形成する際に用いられるSi化合物の場合は、Siのメトキシド、エトキシド、プロポキシドなど炭素数が1~3のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。Ti酸化物皮膜を形成する際に用いられるTi化合物の場合は、Tiのエトキシド、プロポキシド、ブトキシドなど炭素数が2~4のアルコキシル基を有するアルコキシドを用いることが望ましい。Zr酸化物皮膜を形成する際

に用いられるZr化合物の場合は、Zrのプロポキシドやブトキシドなど炭素数が3~4のアルコキシル基を有するアルコキシド、金属の酢酸塩やオクチル酸塩などのカルボン酸塩を用いることが望ましい。

【0016】二成分以上の金属酸化物成分からなる金属複合酸化物皮膜を形成する際には、複数の金属化合物を混合して用いることができる。例えば、Si-Zr複合酸化物皮膜を形成する際には、Si化合物とZr化合物を混合して用いればよい。また、金属複合アルコキシドなどの金属複合化合物を単独で、また、金属化合物と混合して用いることもできる。例えば、Si-Al複合酸化物皮膜を形成する際には、Si-O-Al結合を有し、炭素数が1~4のアルコキシル基（一部のアルコキシル基がメチル基やエチル基などのアルキル基やフェニル基などで置換されたものであってもよい）を有するSi-Al複合アルコキシドなどのSi-Al複合化合物を用いることができる。このような化合物としては、具体的には、 $(H_3CO)_3-Si-O-Al-(OCH_3)_2$ や、 $(H_5C_2O)_3-Si-O-Al-(OC_2H_5)_2$ などが挙げられる。

【0017】複数の金属化合物を用いて金属複合酸化物皮膜を形成する場合における各金属化合物の混合割合は特段限定されるものではないが、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物成分と、その他の金属酸化物成分からなる皮膜を形成する場合には、金属複合酸化物皮膜中に含まれるAl、Si、Tiから選ばれる少なくとも一つの金属とその他の金属の合計モル数に対する前者のモル数が0.2以上（モル比）になるように各化合物を混合することが望ましい。例えば、Si-Zr複合酸化物皮膜を形成する場合、Si-Zr複合酸化物皮膜中に含まれるSiとZrの合計モル数に対するSiのモル数（ $Si/Si+Zr$ ）が0.2以上（モル比）になるように、Si化合物とZr化合物を混合することが望ましい。このような混合割合にすることで、皮膜中のSi原子により、皮膜と磁石との間に界面層が形成され、優れた密着性を発揮させることができるとともに、Zr酸化物成分により、皮膜の耐アルカリ性を向上させることができる。

【0018】ゾル液に対する金属化合物の配合割合は、0.1wt%~20wt%（金属酸化物換算（例えば、Si化合物の場合は $SiO_2$ 換算、Si化合物+Zr化合物の場合は $SiO_2+ZrO_2$ 換算）の範囲が望ましい。配合割合が0.1wt%未満では十分な膜厚の皮膜を得るためには成膜工程を多数回繰り返して行う必要を招くおそれがあり、生産性に影響を及ぼすおそれがあるからである。また、20wt%を超えればゾル液の粘性が高くなることにより成膜が困難になるおそれがあるからである。

【0019】触媒としては、酢酸、硝酸、塩酸などの酸を単独で、または混合して用いることができる。適正添

加量は調製するゾル液の水素イオン濃度で規定され、ゾル液がpH1~7になるように添加することが望ましい。pHが1未満や7を超えると、皮膜形成に適したゾル液を調整するに際しての加水分解反応や重合反応を制御できないおそれがあるからである。

【0020】ゾル液を安定化させるために必要に応じて用いられる安定化剤は、使用する金属化合物の化学的安定性に応じて適宜選択されるものであるが、アセチルアセトンをはじめとするβ-ジケトン、アセト酢酸エチルをはじめとするβ-ケト酸エステルなど、金属とキレートを形成するような化合物が望ましい。安定化剤の配合量は、例えば、β-ジケトンを用いる場合、モル比（安定化剤/金属化合物）で2以下が望ましい。モル比が2を越えると、ゾル液調整時の加水分解反応や重合反応を阻害するおそれがあるからである。

【0021】ゾル液中に供給される水は、直接供給されるものであってもよいし、例えば、溶媒にアルコールを用いた場合に、該アルコールとカルボン酸とのエステル化反応で生成する水を利用するといったような化学反応を用いて間接的に供給されるものであってもよい。また、大気中の水蒸気を利用するといった方法であってもよい。水をゾル液中に供給する場合の水/金属化合物のモル比は100以下が望ましい。モル比が100を超えると液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるためである。

【0022】有機溶媒としては、ゾル液の成分となる金属化合物、触媒、安定化剤、水をすべて均一に溶解し、かつ得られたコロイドを均一に分散させることができるものを用いることができる。具体的には、例えば、エタノールに代表される低級アルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルに代表される炭化水素エーテルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに代表される炭化水素エーテルアルコールの酢酸エステル、酢酸エチルに代表される低級アルコールの酢酸エステル、アセトンに代表されるケトンなどが挙げられる。これらの中でも、処理時の安全性やコストの点からは、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどの低級アルコールを単独で、または混合して用いることが望ましい。

【0023】ゾル液の粘度は、ゾル液成分の組み合わせにもよるが、一般的に20cP未満とすることが望ましい。20cPを超えると、均一な成膜が困難になり、熱処理時にクラックが発生するおそれがあるためである。

【0024】なお、ゾル液の調整時間や調整温度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせによるが、通常、調整時間は1分~72時間、調整温度は0℃~100℃である。

【0025】なお、所望する場合には、ゾル液中に無機質微粒子（例えば、Al酸化物微粒子、Si酸化物微粒子、Ti酸化物微粒子、Zr酸化物微粒子など）を分散

してもよい。

【0026】ゾル液の磁石表面への塗布方法としては、ディップコーティング法、スプレー法、スピンコート法などを用いることができる。

【0027】磁石表面にゾル液を塗布した後、熱処理を行う。該処理の温度は少なくとも有機溶媒を蒸発させるだけの温度が必要であり、例えば、有機溶媒としてエタノールを用いた場合には、その沸点である80℃が必要である。一方、焼結磁石の場合、例えば、Nd-Fe-B系焼結磁石の場合、熱処理温度が450℃を越えると、磁石の磁気特性の劣化を招くおそれがある。従って、熱処理温度は80℃～450℃が望ましいが、熱処理後の冷却時におけるクラックの発生を極力防止するという観点からは80℃～250℃がより望ましい。また、ボンド磁石の場合、熱処理の温度条件は使用する樹脂の耐熱温度を考慮して設定しなければならない。例えば、エポキシ系樹脂やポリアミド系樹脂を用いたボンド磁石の場合、熱処理温度は、これらの樹脂の耐熱温度を考慮して、80℃～200℃とすることが望ましい。なお、通常、熱処理時間は1分～1時間である。

【0028】上記の方法によれば、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜を得ることができる。なお、例えば、Si-Al複合酸化物皮膜の場合、その構造は、Si成分が豊富な皮膜の場合、Si-O-Si結合とSi-O-Al結合を多く含み、Al成分が豊富な場合、Al-O-Al結合とSi-O-Al結合を多く含む。皮膜中の両成分の存在割合は、上記の金属化合物の混合割合によって決定される。

【0029】また、上記の方法によれば、金属酸化物皮膜は金属化合物や安定化剤に起因するCを含有する。Cを含有することによって、耐食性に優れた非晶質を主体とする金属酸化物皮膜が得られやすくなるが、その含量は50ppm～1000ppm (wt/wt)であることが望ましい。Cの含量が50ppm未満では皮膜にクラックが生成することがあり、Cの含量が1000ppmを越えると皮膜の緻密化が十分に起こらないおそれがあるからである。

【0030】本発明のゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されている希土類系永久磁石は、形成された皮膜自体がピンホールのない緻密なものであることに加え、皮膜の磁石表面に対する密着性が高いので、皮膜の膜厚が0.01μm以上であれば十分な耐食性が得られる。本発明により製造しうる皮膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請から、5μm以下、望ましくは3μm以下が実用面において適した膜厚である。なお、必要に応じて、磁石表面へのゾル液の塗布、それに続く熱処理を複数回繰り返して行ってもよいことはいふまでもない。

【0031】金属酸化物皮膜として、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物などを含む金属酸化物成分からなる

金属酸化物皮膜を磁石表面に形成した場合、皮膜と磁石との間に、R原子が酸素原子を介して金属酸化物皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を有することは、例えば、X線光電子分光装置(XPS)などにより確認することができる。該界面層では、R原子が酸素原子を介して金属酸化物皮膜を構成する金属原子と化学結合しているため、上記装置による測定によって、R原子の3d軌道の結合エネルギー(Binding Energy)は高エネルギー側に0.5eV以上シフト(化学シフト)するので、その存在の判別は容易である。

【0032】なお、本発明の金属酸化物皮膜の上に、更に別の皮膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、金属酸化物皮膜の特性を増強・補完したり、更なる機能性を付与したりすることができる。

【0033】本発明において用いられる希土類系永久磁石における希土類元素(R)は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタルやジウムなど)を入手上の便宜などの理由によって使用することもできる。

【0034】R-Fe-B系永久磁石におけるRの含量は、10原子%未満では結晶構造がα-Feと同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力(HcJ)が得られず、一方、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、Rの含量は組成の10原子%～30原子%であることが望ましい。

【0035】Feの含量は、65原子%未満ではBrが低下し、80原子%を超えると高いHcJが得られないので、65原子%～80原子%の含有が望ましい。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20%を超えると、磁気特性が劣化するので望ましくない。Co置換量が5原子%～15原子%の場合、Brは置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0036】Bの含量は、2原子%未満では菱面体構造が主相となり、高いHcJは得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、Brが低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、2原子%～28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも一種、合計量で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、Bの一部を

10

20

30

40

50

30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0037】さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を $159\text{kJ}/\text{m}^3$ 以上とするためには、Brが少なくとも0.9T以上必要となるので、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、R-Fe-B系永久磁石には、R、Fe、B以外に工業的生産上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0038】また、本発明において用いられるR-Fe-B系永久磁石の中で、平均結晶粒径が $1\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ の範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁性相（酸化物相を除く）を含むことを特徴とする焼結磁石は、 $H_cJ\geq 80\text{kJ}/\text{m}^3$ 、 $Br>0.4\text{T}$ 、 $(BH)_{max}\geq 80\text{kJ}/\text{m}^3$ を示し、 $(BH)_{max}$ の最大値は $199\text{kJ}/\text{m}^3$ 以上に達する。

【0039】さらに、上記以外のR-Fe-B系永久磁石としては、特開平9-92515号公報に記載されているような異方性R-Fe-B系ボンド磁石、特開平8-203714号公報に記載されているようなソフト磁性相（例えば、 $\alpha\text{-Fe}$ や $\text{Fe}_3\text{B}$ ）とハード磁性相（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）を有するNd-Fe-B系ナノコンポジット磁石、従来から広く使用されている液体急冷法により作成された等方性Nd-Fe-B系磁石粉末（例えば、商品名：MQP-B・MQI社製）を用いたボンド磁石などが挙げられる。これらはいずれも、エポキシ樹脂などのバインダーを用い、所定の形状に成形されることによって使用される。

【0040】R-Fe-N系永久磁石としては、例えば、特公平5-82041号公報記載の $(\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x)_{1-y}\text{N}_y$ （ $0.07\leq x\leq 0.3$ 、 $0.001\leq y\leq 0.2$ ）で表されることを特徴とする永久磁石が挙げられる。

【0041】

【実施例】例えば、米国特許4770723号公報に記

載されているようにして、公知の鑄造インゴットを粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた $17\text{Nd}-1\text{Pr}-75\text{Fe}-7\text{B}$ 組成の $23\text{mm}\times 10\text{mm}\times 6\text{mm}$ 寸法の焼結磁石（以下「磁石体試験片」と称する）を用いて以下の実験を行った。以下の実験において、金属酸化物皮膜の膜厚は断面の電子顕微鏡観察により測定した。金属酸化物皮膜中のC量はグロー放電質量分析装置を用いて測定した。金属酸化物皮膜の構造はX線回折装置を用いて解析した。なお、以下の実施例においては、焼結磁石への適用を例にとって説明するが、本発明は焼結磁石への適用に限られるものではなく、ボンド磁石に対しても適用できるものである。

【0042】実施例1-実施例3：ゾル液を、表1に示すAl化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表2に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表3に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にAl酸化物皮膜を形成した。得られたAl酸化物皮膜（ $\text{Al}_2\text{O}_x$ 皮膜： $0<x\leq 3$ ）の膜厚、皮膜中のC量を表4に示す。また、XPSによるNdの3d軌道の高エネルギー側への化学シフト値を表4に、実施例2で得られたAl酸化物皮膜を有する磁石のXPS測定結果を図1に示す。なお、XPS測定は、ESCA-850（島津製作所社製）を使用し、真空度 $10^{-6}\text{Pa}$ 以下の条件下で、X線として $\text{MgK}\alpha$ 線を用い、加速電圧8kV、電流30mAで、 $976\text{eV}\sim 992\text{eV}$ の範囲において行った。化学シフト値は、試料回転を行いながら、加速電圧2kV、電流20mAで、Arイオンエッチング（ビームスキャン）を行い、界面層部分と磁石内部のNdの3d軌道の光電子スペクトルを測定し、得られたスペクトルのピーク位置から求めた。得られたAl酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。また、電子顕微鏡による表面観察（倍率： $\times 1000$ ）の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。

【0043】

【表1】

	Al化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例1	アルミニウムイソプロポキシド	硝酸	アセチルアセトン	エタノール
実施例2	アルミニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA
実施例3	アルミニウムブトキシド	塩酸	使用せず	2-メトキシエタノール

IPA: イソプロピルアルコール

【0044】

【表2】

	Al化合物配合割合 (wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Al化合物	安定化剤/Al化合物	水/Al化合物		
実施例1	8	0.001	1.5	3	3.6	3.1
実施例2	5	2	1	1	2.4	3.9
実施例3	1	0.005	0	0(*)	1.5	2.4

(\*) : 大気中の水蒸気利用

【0045】

【表3】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例1	1	240°C × 20min
実施例2	3	200°C × 30min
実施例3	10	175°C × 60min

【0046】

【表4】

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	皮膜中C量 (ppm)	$\text{Nd}_{3d}$ の化学シフト値 (eV)
実施例1	0.3	150	1.2
実施例2	0.5	220	1.4
実施例3	0.8	340	1.1

【0047】得られたAl酸化物皮膜を有する磁石を、温度60°C×相対湿度90%の高温高湿条件下にて250時間放置し、耐食性加速試験を行った。試験前後の磁気特性ならびに試験後の外観変化状況を表5に示す。得られたAl酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜と磁石との間に、Nd原子が酸素原子を介してAl酸化物皮膜を構成するAl原子と化学結合している界面層を磁石表面全

体に有するので、皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、表5から明らかなように、上記のような過酷な条件下においても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0048】

【表5】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例1	1.14	1322	243	1.13	1298	236	変化無し
実施例2	1.14	1314	242	1.11	1282	233	変化無し
実施例3	1.13	1322	242	1.12	1314	237	変化無し
比較例1	1.14	1314	242	1.07	1258	224	局部発錆
比較例2	1.13	1330	243	1.05	1242	217	全面発錆

【0049】比較例1：磁石体試験片を、ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した後、4-アセチル-3-ブテニロキシル-アルミニウム-ジ-イ-プロポキシレートに浸漬し、室温で2時間放置して、その表面に膜厚0.5 $\mu\text{m}$ のAl酸化物皮膜を形成した。得られたAl酸化物皮膜について、電子顕微鏡による表面観察(倍率:×1000)を行ったところ、直径数 $\mu\text{m}$ のピンホールが多数観察された。得られたAl酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1-実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、得られたAl酸化物皮膜を有する磁石は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0050】比較例2：磁石体試験片に対し、実施例1-実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表5に示す。結果として、磁石体試験片は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0051】実施例4-実施例6：ゾル液を、表6に示すSi化合物、触媒、有機溶媒および水の各成分にて、表7に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表8に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にSi酸化物皮膜を形成した。得られたSi酸化物皮膜(SiO<sub>x</sub>皮膜: 0<x≤2)の膜厚、皮膜中のC量を表9に示す。また、XPSによるNdの3d軌道の高エネルギー側への化学シフト値を表9に、実施例6で得られたSi酸化物皮膜を有する磁石のXPS測定結果を図2に示す(測定方法は実施例1-実施例3と同じ)。なお、Si酸化物皮膜中のSi原子が酸素原子を介してNd原子と化学結合している界面層を有することを表すSiの2p軌道のXPS測定結果を図3に示す(測定方法はNdの測定方法と同じ・測定範囲は94eV~110eV)。得られたSi酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。ま

た、電子顕微鏡による表面観察（倍率：×1000）の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。 【0052】 【表6】

	Si化合物	触媒	有機溶媒
実施例4	テトラメトキシシラン	塩酸	メタノール
実施例5	テトラエトキシシラン	酢酸	IPA
実施例6	モノメチルトリエトキシシラン	硝酸	エタノール

IPA: イソプロピルアルコール

【0053】

10 【表7】

	Si化合物配合割合 (wt%SiO <sub>2</sub> 換算)	モル比		粘度 (cP)	pH
		触媒/Si化合物	水/Si化合物		
実施例4	5	0.001	3	1.4	3.2
実施例5	1	2	2	1.3	4.1
実施例6	10	0.005	10	1.7	2.2

【0054】

【表8】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例4	7	150℃×20min
実施例5	5	200℃×10min
実施例6	10	100℃×20min

【0055】

【表9】

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例4	0.5	320	1.3
実施例5	0.08	95	1.1
実施例6	2	450	1.2

【0056】得られたSi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1～実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。得られたSi酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜と磁石との間に、Nd原子が酸素原子を介してSi酸化物皮膜を構成するSi原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有するので、

皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、表10から明らかなように、過酷な条件下においても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0057】

【表10】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例4	1.14	1314	242	1.13	1306	237	変化無し
実施例5	1.14	1322	243	1.11	1290	234	変化無し
実施例6	1.13	1322	242	1.12	1314	238	変化無し
比較例3	1.14	1314	242	1.09	1266	226	局部発錆
比較例4	1.13	1322	242	1.08	1258	225	局部発錆

【0058】比較例3：ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に、テトラエトキシシランをスプレー法にて塗布し、150℃で20分加熱することにより、その表面に膜厚0.5μmのSi酸化物皮膜を形成した。得られたSi酸化物皮膜について、電子顕微鏡による表面観察（倍率：×1000）を行ったところ、直径数μmのピンホールが多数観察された。得られたSi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1～実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。結果として、得られたSi酸化物

皮膜を有する磁石は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0059】比較例4：ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に、SiO<sub>2</sub>が30wt%、純水が35wt%、イソプロピルアルコールが35wt%からなるコロイダルシリカ溶液をスプレー法にて塗布し、160℃で20分加熱することにより、その表面に膜厚0.5μmのSi酸化物皮膜を形成した。得られたSi酸化物皮膜について、電子顕微鏡による表面観察（倍率：×1000）を行ったところ、直径数μ

mのピンホールが多数観察された。得られたSi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1－実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表10に示す。結果として、得られたSi酸化物皮膜を有する磁石は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0060】実施例7および実施例8：ゾル液を、表11に示すTi化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表12に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表13に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にTi酸化物皮膜を形成し

た。得られたTi酸化物皮膜(TiO<sub>x</sub>皮膜：0<x≤2)の膜厚、皮膜中のC量を表14に示す。また、XPSによるNdの3d軌道の高エネルギー側への化学シフト値を表14に、実施例8で得られたTi酸化物皮膜を有する磁石のXPS測定結果を図4に示す(測定方法は実施例1－実施例3と同じ)。得られたTi酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。また、電子顕微鏡による表面観察(倍率：×1000)の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。

【0061】

【表11】

	Ti化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例7	チタニウムイソプロポキシド	硝酸	使用せず	エタノール
実施例8	チタニウムブトキシド	塩酸	アセチルアセトン	エタノール+IPA

IPA：イソプロピルアルコール

【0062】

【表12】

	Ti化合物配合割合 (wt% TiO <sub>2</sub> 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Ti化合物	安定化剤/Ti化合物	水/Ti化合物		
実施例7	3	0.002	0	1	2.2	2.1
実施例8	5	0.005	1.5	3	1.7	2.6

【0063】

【表13】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例7	3	240℃×20min
実施例8	5	200℃×30min

【0064】

【表14】

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例7	0.4	230	1.2
実施例8	0.7	390	1.0

【0065】得られたTi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1－実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表15に示す。得られたTi酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜と磁石との間に、Nd原子が酸素原子を介してTi酸化物皮膜を構成するTi原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有するので、

皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、表15から明らかなように、過酷な条件下においても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0066】

【表15】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例7	1.15	1322	244	1.13	1306	237	変化無し
実施例8	1.14	1314	242	1.11	1290	234	変化無し
比較例5	1.15	1306	242	1.07	1250	225	局部発錆

【0067】比較例5：磁石体試験片を、ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した後、ジ－i－プロポキシチタン－ジステアレート(n－ヘキサン溶液(5wt%)に浸漬し、窒素雰囲気中で60℃×30分間乾燥を行い、その表面に膜厚0.5μmのTi酸化物

皮膜を形成した。得られたTi酸化物皮膜について、電子顕微鏡による表面観察(倍率：×1000)を行ったところ、直径数μmのピンホールが多数観察された。得られたTi酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1－実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結



果を表15に示す。結果として、得られたTi酸化物皮膜を有する磁石は、磁気特性、外観において、要求される耐食性を満足しないことがわかった。

【0068】実施例9：ゾル液を、表16に示すSi化合物およびZr化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表17に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表18に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にSi-Zr複合酸化物皮膜を形成した。得られたSi-Zr複合酸化物皮膜

( $\text{SiO}_x \cdot \text{ZrO}_y$  皮膜： $0 < x \leq 2 \cdot 0 < y \leq 2$ )の膜厚、皮膜中のC量を表19に示す。また、XPSによるNdの3d軌道の高エネルギー側への化学シフト値を表19に示す(測定方法は実施例1-実施例3と同じ)。得られたSi-Zr複合酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。また、電子顕微鏡による表面観察(倍率： $\times 1000$ )の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。

【0069】

【表16】

	金属化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例9	テトラエトキシシラン ジルコニウムブトキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール+IPA

IPA: イソプロピルアルコール

【0070】

【表17】

	金属化合物配合割合 (wt% $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 換算)	モル比				粘度 (cP)	pH
		Si/Si+Zr	触媒/M	安定化剤/M	水/M		
実施例9	5	0.34	2	1	1	1.9	3.9

M: 金属化合物(Si化合物+Zr化合物)

【0071】

【表18】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実施例9	5	240℃ $\times$ 20min

【0072】

【表19】

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	皮膜中C量 (ppm)	Nd <sub>3d</sub> の化学シフト値 (eV)
実施例9	0.7	350	0.9

【0073】得られたSi-Zr複合酸化物皮膜を有する磁石に対し、実施例1-実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表20に示す。得られたSi-Zr複合酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜と磁石との間に、Nd原子が酸素原子を介してSi-Zr複合酸化物皮膜を構成するSi原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有するので、皮膜の磁石表面に対す

る密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、表20から明らかなように、過酷な条件下においても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性を十分に満足していることがわかった。

【0074】

【表20】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例9	1.14	1314	242	1.12	1306	234	変化無し

【0075】実施例10：ゾル液を、表21に示すZr化合物、触媒、安定化剤、有機溶媒および水の各成分にて、表22に示す組成、粘度およびpHで調整した。ショットブラストおよび溶剤脱脂で表面を清浄化した磁石体試験片に対し、ディップコーティング法にて、ゾル液を、表23に示す引き上げ速度で塗布し、熱処理を行って、その表面にZr酸化物皮膜を形成した。得られたZr酸化物皮膜( $\text{ZrO}_x$  皮膜： $0 < x \leq 2$ )の膜厚、皮

膜中のC量を表24に示す。得られたZr酸化物皮膜をX線回折法にて構造解析した結果、該皮膜は非晶質であった。また、電子顕微鏡による表面観察(倍率： $\times 1000$ )の結果、該皮膜は、ピンホールのない緻密なものであった。

【0076】

【表21】

	Zr化合物	触媒	安定化剤	有機溶媒
実施例10	ジルコニウムイソプロポキシド	酢酸	アセト酢酸エチル	エタノール

【0077】

【表22】

	Zr化合物配合割合 (wt%ZrO <sub>2</sub> 換算)	モル比			粘度 (cP)	pH
		触媒/Zr化合物	安定化剤/Zr化合物	水/Zr化合物		
実施例10	5	2	1.5	2	1.8	4.0

【0078】

【表23】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理	備考
実施例10	5	240℃×10min	(引き上げ→熱処理)X5

【0079】

【表24】

	膜厚 (μm)	皮膜中C量 (ppm)
実施例10	0.8	380

【0080】得られたZr酸化物皮膜を有する磁石を、1mol/l、温度65℃のNaOH水溶液に2時間浸漬した後、水洗、乾燥を行った。その後、実施例1ー実施例3と同一条件の耐食性加速試験を行った。その結果を表25に示す。表25から明らかなように、得られた 20

Zr酸化物皮膜を有する磁石は、皮膜自体がピンホールのない緻密なものである。また、皮膜の磁石表面に対する密着性が高く、試験後に皮膜が剥離することもない。従って、アルカリ系水溶液に浸漬した後、過酷な条件下に放置しても、磁気特性、外観ともにほとんど劣化することなく、要求される耐食性と耐アルカリ性を十分に満足していることがわかった。

【0081】

【表25】

	耐食性試験前			耐食性試験後			試験後外観
	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	Br(T)	HcJ(kA/m)	(BH)max(kJ/m <sup>3</sup> )	
実施例10	1.15	1305	243	1.13	1297	236	変化無し

【0082】

【発明の効果】本発明のゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されている希土類系永久磁石は、形成された皮膜自体がピンホールのない緻密なものであることに加え、皮膜の磁石表面に対する密着性が高いので、皮膜の膜厚が薄くても、十分な耐食性を得ることができる。従って、高い寸法精度を達成でき、磁石の有効体積向上を図ることができる。中でも、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物などを含む金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されている希土類系永久磁石は、皮膜と磁石との間に、R原子が酸素原子を介して金属酸化物皮膜を構成する金属原子と化学結合している界面層を磁石表面全体に有するので、皮膜は磁石表面に対して極めて優れた密着性を有する。また、Zr酸化物を含む金属酸化物成分からなる金属酸化物皮膜が磁石表面に形成されている希土類系永久磁石は、優れた耐食性に加えて、優れた耐アルカリ性を有する。ゾルゲル成膜法により金属酸化物皮膜を形成する場合の製造上の効果としては、まず、使用するゾル液はその大部分が有機物で構成されているので、ほとんど水を使用せず、皮膜形成時の磁石の腐食を防止できることが

挙げられる。また、非常に薄い膜であるので、皮膜形成時において、その熱処理が速かつ完全であるなど、プロセスが簡易である。さらに、低温で形成できるので、低コストであり、プロセスが簡易であるので、必要とされる設備投資が少なくてすむ。皮膜は金属と酸素で構成されており、また、廃液処理も容易であるので、環境上の問題が少ない。

【図面の簡単な説明】

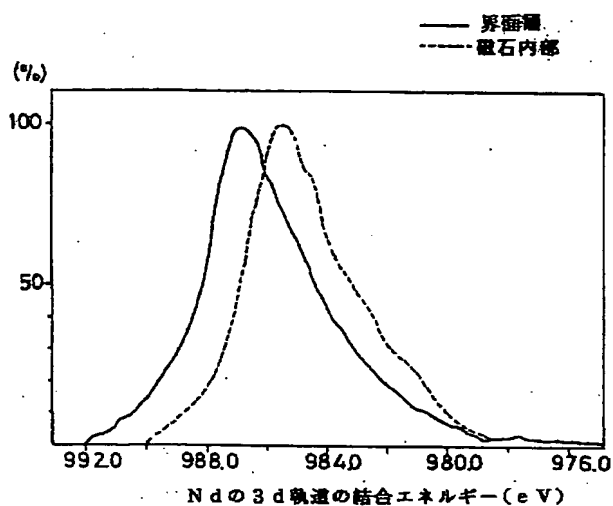
【図1】本発明の実施例2で得られたAl酸化物皮膜を有する磁石のNdの3d軌道についてのXPS測定結果を示す図である。

【図2】本発明の実施例6で得られたSi酸化物皮膜を有する磁石のNdの3d軌道についてのXPS測定結果を示す図である。

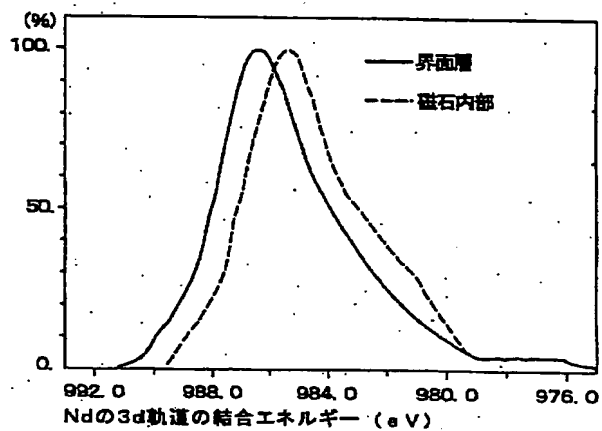
【図3】本発明の実施例6で得られたSi酸化物皮膜を有する磁石のSiの2p軌道についてのXPS測定結果を示す図である。

【図4】本発明の実施例8で得られたTi酸化物皮膜を有する磁石のNdの3d軌道についてのXPS測定結果を示す図である。

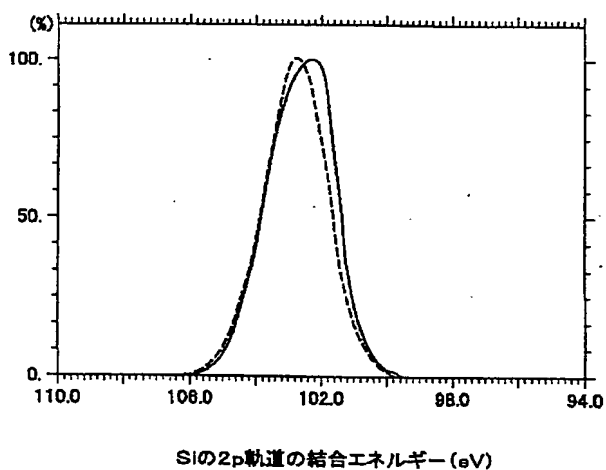
【図1】



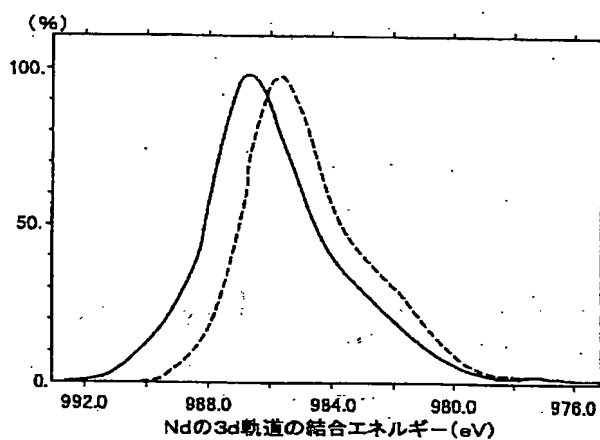
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 特願平11-181357  
 (32) 優先日 平成11年6月28日(1999. 6. 28)  
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

Fターム(参考) 5E040 AA03 AA04 AA19 BC01 BD03  
 CA01 HB14 NN05 NN06  
 5E062 CD04 CG07